



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07070541 A**(43) Date of publication of application: **14.03.95**

(51) Int. Cl. **C09J183/06**  
**// C08K 5/54**  
**C08L 83/06**

(21) Application number: **06129108**(22) Date of filing: **10.06.94**(30) Priority: **11.06.93 US 93 76612**(71) Applicant: **DOW CORNING CORP**

(72) Inventor: **VINCENT GARY ALLAN**  
**BRADY WILLIAM PATRICK**  
**CIFUENTES MARTIN ERIC**  
**SCHOENHERR WILLIAM J**  
**VINCENT HAROLD L**

(54) **OXIME-FUNCTIONAL MOISTURE-CURABLE HOT  
 MELT SILICONE PRESSURE-SENSITIVE  
 ADHESIVE**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject adhesive excellent in instantaneous pressure-sensitive adhesiveness and green strength by selecting an adhesive including a specified organopolysiloxane resin, a specified diorganopolysiloxane and a specified ketoximosilane and having specified properties.

**CONSTITUTION:** This adhesive comprises (A) a solid OH-functional organopolysiloxane resin containing  $R_3SiO_{1/2}$  siloxane units [wherein R is a

(halo)hydrocarbon group] and  $SiO_{4/2}$  siloxane units in a molar ratio of 0.5/1 to 1.2/1; (B) a diorganopolysiloxane polymer having Si-bonded OH terminal groups and a viscosity (at 25°C) of 100-500,000 Pa.s (the weight ratio A:B is 40:60 to 75:25); a specified amount of a ketoximosilane represented by the formula:  $R'_4-ySiX_y$  [wherein R' is a 1-10C hydrocarbon group or the like; X is -OH=C (R'')R''' (wherein R'' and R''' are each a 1-8C alkyl or the like); and y is 3-4]; and, optionally, a catalyst for cure acceleration and is endowed with e.g. properties of being a non-slump solid at room temperature and of forming a tack-free elastomer when cured.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70541

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 183/06	J G G			
// C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 83/06	L R U			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-129108	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成6年(1994)6月10日	(72)発明者	ゲイリー アレン ビンセント アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, パロック クリーク ロード 3121
(31)優先権主張番号	0 7 6 6 1 2	(72)発明者	ウィリアム バトリック ブラッディ アメリカ合衆国, ミシガン, サンフォ ード, ウエスト カーティス ロード 595
(32)優先日	1993年6月11日	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33)優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オキシム官能性湿気硬化性ホットメルトシリコーン盛圧接着剤

(57)【要約】

【目的】 湿気硬化性ホットメルトシリコーン接着剤組成物を提供する。

【構成】 (i)  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位及び  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位からなる固体のヒドロキシル官能性オルガノポリシロキサン樹脂 ( $R_3SiO_{1/2}$  単位 /  $SiO_{4/2}$  単位のモル比は  $0.5/1 \sim 1.2/1$ 、Rは炭化水素基等)、(ii) ケイ素結合ヒドロキシル末端基を有し、 $25^\circ C$ で  $100 \sim 500,000 \text{ mPa}\cdot s$  の粘度を有するジオルガノポリシロキサンポリマー、

(iii)式  $R'_4SiX_y$  のケトキシモシラン ( $R'$  は  $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基等、Xは  $-ON=C(R'')$   $R'''$  基、ここで  $R''$  及び  $R'''$  は  $C_1 \sim C_8$  のアルキル基等、yは3又は4)、(iv) 必要に応じて、組成物の硬化を促進ために十分な触媒からなり、室温にて本質的に溶剤不含の非スランプ性固体であり、 $\leq 150^\circ C$ にて押出可能であり、硬化したとき、非粘着性エラストマーとなる組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i)  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位および  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位を含む固体のヒドロキシル官能性オルガノポリシロキサン樹脂（ここで  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位/ $SiO_{4/2}$  シロキサン単位のマ

ル比は0.5/1~1.2/1の値を有し、Rは炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から選択される）；  
(ii) ケイ素に結合したヒドロキシル末端基を有しそして25℃において100~500, 000 mPa・s（センチポアズ）の粘度を有するジオルガノポリシロキサンポリマー（前記樹脂（i）/前記ポリマー（ii）の重量比は40:60~75:25の範囲である）；

(iii) 式  $R'_{4-y}SiX_y$  のケトキシモシラン（ここで  $R'$  は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から選択され、Xは-ON=C(R'')R'''基であり、ここで  $R''$  および  $R'''$  は1~8個の炭素原子を有するアルキル基およびフェニル基から選択され、そしてyは3または4であり、前記ケトキシモシランの量は0.9~3のX基/前記樹脂（i）および前記ジオルガノポリシロキサン（ii）上の合計のヒドロキシル基のマ

ル比を与えるために十分である）；  
(iv) 必要に応じて、組成物の硬化を促進するために十分な触媒、からなり、室温において本質的に溶剤不含の非スランプ性固体であり、 $\leq 150^\circ\text{C}$ において押出可能であり、そして硬化したとき、本質的に非粘着性エラストマーを形成する、湿気硬化性シリコーンのホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 前記樹脂（i）のRがメチルであり、そして前記ポリジオルガノシロキサン（ii）がポリジメチルシロキサンである、請求項1の組成物。

【請求項3】 ポリジオルガノシロキサン（ii）の粘度が25℃において500~50, 000 cPである、請求項1又は2の組成物。

【請求項4】 前記ケトキシモシラン（iii）のケトキシム基/前記樹脂（i）および前記ポリジオルガノシロキサン（ii）上の合計のヒドロキシル官能性のマ

ル比が1.2~2.1である、請求項1, 2又は3の組成物。  
【請求項5】 yが3であり、 $R'$  がメチル、ビニルおよびフェニルから選択され、そして  $R''$  および  $R'''$  の各々が1~8個の炭素原子を有するアルキルから選択されるように、前記ケトキシモシラン（iii）を選択する、請求項1, 2, 3又は4の組成物。

【請求項6】 前記樹脂（i）/前記ポリジオルガノシロキサン（ii）の重量比が55/45~65/35である、請求項1~5のいずれかの組成物。

【請求項7】 前記樹脂（i）のヒドロキシル含量が2~4重量%である、請求項1~6のいずれかの組成物。

【請求項8】 請求項1の湿気硬化性シリコーンのホットメルト接着剤組成物を製造する方法であって、（A）

まず成分（i）および（ii）の有機溶剤溶液を混合し；  
（B）（i）および（ii）の混合物を成分（iii）とよくブレンドし；そして（C）前記有機溶剤をストリップングして組成物を形成する；ことからなる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコーンの感圧接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、周囲の湿気に暴露したとき硬化するオキシム官能性ホットメルト接着剤に関する。

【0002】 シリコーンの感圧接着剤（PSA）は、典型的には、少なくとも2つの主要な成分、すなわち、線状シロキサンポリマーおよび粘着付与剤の樹脂を含有する。この樹脂はトリオルガノシロキサン（M）単位（すなわち、 $R_3SiO_{1/2}$  単位、ここでRは1価の有機基を意味する）およびシリケート（Q）単位（すなわち、 $SiO_{4/2}$  単位）から成る。さらに、シリコーンPSA組成物は、一般に、最終の接着剤生成物の種々の性質を最適化するために、何らかの架橋手段（例えば、過酸化

物またはヒドロシリル硬化系）を有する。ポリマー成分により付与される高い粘度にかんがみて、PSA組成物は典型的には適用を容易とするために有機溶剤の中に分散される。  
【0003】 先行技術は、欧州特許出願公開（EP-A 2）0 529 841号；米国特許第4, 143, 088号；米国特許第4, 865, 920号；米国特許第5, 013, 781号；米国特許第5, 091, 484号；日本国特許出願公開（JP-A）第51-404, 858号および日本国特許出願公開（JP-A）第04-81, 487号により代表される。

【0004】 揮発性有機化合物（VOC）の放出の抑制が現在強調されており、従来のPSAの使用は支持を失いつつあり、そして溶剤をほとんどあるいはまったく含有しないPSAの要求が増大しつつある。さらに、多数の用途において、本質的に瞬間的な結合が部材の間で形成され、こうして溶剤が蒸発するか、あるいは組成物が硬化するのを待たないで、部品を輸送するか、あるいはそうでなければ操作できることが要求される。この特性は「生強度」とここにおいて定義し、そしてPSAの高い初期の接着強さにより発現される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上の要求は本発明のPSA組成物により同時に処理される。本発明の組成物は高いレベルの瞬間的粘着性および生強度を有し、ならびに本質的に溶剤不含である。さらに、ここに開示するPSAは周囲条件下に非スランプ性（non-slump）固体であるが、現在「ホットメルト」有機接着剤を施すために使用されている方法により、加熱して流動性液体状態にしそして支持体に適用することができる。さらに、本発明のPSAは、1液の系として長期間貯蔵することがで

き、湿気に対して暴露したとき、硬化して本質的に非粘着性のエラストマーとなり、硬化した組成物はその対応する生強度値よりなお強い結合を与える。硬化後PSAに止まる組成物と異なり、本発明の組成物は硬化後取り扱うことができる。また、意図する結合区域を過剰の材料がオーバーフローしたとき、それらは制限されたほこりの付着および汚染を示す。このような汚染は美的観点から、ならびに組成物をエレクトロニクスの応用において使用するとき、性能の観点から望ましくない。さらに、本発明の好ましいホットメルトPSAは、高温において驚くほどに高い接着性を示す、硬化した系を提供する。さらに、PSAは長い「解放時間」を有する。この用語は、接着剤を施したときと、支持体を結合するためにそれを使用したときの間であって、その間PSAの粘着性が本質的に保持される時間として定義される。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】本発明は、(i)  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位および  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位からなる固体のヒドロキシル官能性オルガノポリシロキサン樹脂（ここで  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位 /  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位のモル比は 0.5 / 1 ~ 1.2 / 1 の値を有し、Rは炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から選択される）；

(ii) ケイ素に結合したヒドロキシル末端基を有しそして 25℃において 100 ~ 500, 000 mPa・s（センチポアズ）の粘度を有するジオルガノポリシロキサンポリマー（前記樹脂(i) / 前記ポリマー(ii)の重量比は 40 : 60 ~ 75 : 25 の範囲である）；

(iii) 式  $R'_{4-y}SiX_y$  のケトキシモシラン（ここで  $R'$  は炭素原子を有する炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から選択され、Xは  $-ON=C(R'')R'''$  基であり、ここで  $R''$  および  $R'''$  は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基およびフェニル基から選択され、そして y は 3 または 4 である）（前記ケトキシモシランの量は 0.9 ~ 3 の X 基 / 前記樹脂(i) および前記ジオルガノポリシロキサン(ii) 上の合計のヒドロキシル基のモル比を与えるために十分である）；および

(iv) 必要に応じて、組成物の硬化を促進するために十分な触媒、からなり、室温において本質的に溶剤不含の非スランブ性固体であり、 $\leq 150^\circ\text{C}$  において押出可能である、湿気硬化性シリコーンのホットメルト接着剤組成物を提供する。

【0007】本発明の成分(i)は、 $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位および  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位からなる、可溶性の、ヒドロキシル官能性のオルガノポリシロキサン樹脂である。用語「可溶性」とは、オルガノポリシロキサンが炭化水素の液体、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびヘプタンの中に、あるいはシリコーン液体、例えば、環状または線状のポリジオルガノシロキサンの中に溶解することができることを意味する。

好ましくは、樹脂は後述する成分(ii)の中に可溶性である。

【0008】樹脂(i)についての式において、Rは炭化水素およびハロゲン化炭化水素の基、好ましくは 20 個より少ない炭素原子を有する、最も好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素およびハロゲン化炭化水素の基から選択される。適当なR基の例は、アルキル基、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシルおよびオクタデシル；脂環式基、例えば、シクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、アルファ-メチルスチリルおよび 2-フェニルエチル；アルケニル基、例えば、ビニル；および塩素化炭化水素基、例えば、3-クロロプロピルおよびジクロロフェニルを包含する。

【0009】後述する成分(ii)の中への成分(i)の可溶性を増強するために、成分(i)の主要な有機基が成分(ii)の主要な有機基に合致することが望ましい。好ましくは、成分(i)のための式の中のR基の少なくとも 1 / 3、より好ましくはすべてのR基はメチル基である。好ましい  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位の例は、 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $PhMe_2SiO_{1/2}$  および  $Ph_2MeSiO_{1/2}$  を包含し、ここでMeは以後においてメチルを意味し、そしてPhはフェニルを意味する。

【0010】成分(i)は樹脂の部分を含み、そしてここで  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位（すなわち、M単位）は  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位（式中Q単位）に結合されており、それらのQ単位の各々は少なくとも 1 つの他の  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位に結合している。いくつかの  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位はヒドロキシル基に結合して  $HOSiO_{3/2}$  単位（すなわち、TOH単位）が生じ、これによりオルガノポリシロキサンのケイ素結合ヒドロキシル含量の原因となっている。樹脂部分に加えて、成分(i)は式  $(R_3SiO)_4Si$  を有するネオペンタマーから実質的に構成された低分子量物質を少量で含有することができ、後者の物質は樹脂の製造における副生物である。

【0011】 $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位 /  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位の比は、それぞれ、0.5 ~ 1.2 のモル比を有する。(i)の合計のMシロキサン単位 / 合計のQシロキサン単位は 0.6 ~ 0.8 の間であることが好ましい。上のM / Qモル比は  $^{29}Si$  核磁気共鳴 (NMR) により容易に得ることができ、この技術はM（樹脂）、M（ネオペンタマー）、Q（樹脂）、Q（ネオペンタマー）およびTOHのモル含量を定量的に決定することができる。本発明の目的で、暗黙的に前述したように、 $M/Q = \{M(\text{樹脂}) + M(\text{ネオペンタマー})\} / \{Q(\text{樹脂}) + Q(\text{ネオペンタマー})\}$  は、(i)の樹脂およびネオペンタマーの部分のトリオルガノシロキシ基の合計の数 / (i)の樹脂およびネオペンタマーの部分のシリケート基の合計の数の比を表す。も

もちろん、理解されるように、M/Qモル比の上の定義は樹脂(i)の製造から生ずるネオペンタマーを明らかにするが、ネオペンタマーの意図する添加を明らかにするものではない。

【0012】本発明の樹脂(i)は室温において固体でなければならない。すなわち、それは周囲温度以上、好ましくは40℃以上の軟化点をもたなくてはならない。この条件が実現されないとき、得られるPSAは、下に定義するように、要求される非スランプ特性を示さない。

【0013】さらに、成分(i)の樹脂部分は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定したとき、4,000~7,500の数平均分子量( $M_n$ )を有することが好ましく、この場合ネオペンタマーのピークは測定から排除される。この分子量の決定において、MQ樹脂の狭い画分を使用してGPC装置を目盛り定めし、画分の絶対的分子量をまず蒸気相浸透圧測定のような技術により確定する。この分子量は好ましくは3,000以上、最も好ましくは4,500~7,500である。なぜなら、生ずる硬化した接着剤の熱ホールドは、 $M_n$ が3,000より小さくかつ樹脂のヒドロキシル含量が>1重量%であるときより有意に大きいからである。用語「熱ホールド」は、ここにおいて、高温(例えば、150℃)において硬化したPSAの接着強度として定義される。

【0014】成分(i)はよく知られている方法により製造することができる。それは、好ましくは、米国特許第2,276,182号のシリカヒドロゲルのキャッピング方法の米国特許第3,627,851号および米国特許第3,772,247号により修正された方法により製造する。これらの特許は、有機溶剤、例えば、トルエンまたはキシレンを使用し、そして樹脂が典型的には1% (樹脂固体の重量に基づいて) を越えるヒドロキシル含量を有する溶液を提供し、この値は好ましくは2~4重量%である。生ずる樹脂を本発明の組成物においてそれ以上の修正なしに使用することができるか、あるいはそれをトリアルキルシロキシ基でキャッピングしてシラノール含量を減少して使用することができる。これはよく知られている方法により、例えば、樹脂をトリメチルクロロシランまたはヘキサメチルシラザンと反応させることによって達成することができる。

【0015】本発明の成分(ii)はヒドロキシル末端ジオルガノポリシロキサン(ポリマー)である。ジオルガノポリシロキサン(ii)の反復単位は $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位であり、ここでRは成分(i)について前述したのと同じ炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から独立に選択される。この成分は単一のポリマーまたはコポリマーであることができるか、あるいは2またはそれ以上のこのようなポリマーの混合物であることができる。本発明の目的に対して、各ポリジオルガノシロキ

サンのポリマーは25℃において100~500,000センチポアズ(cP) [100~500,000 mPa·s]、好ましくは500~50,000、最も好ましくは1,000~10,000 cPの粘度を有するべきである。成分(ii)の連鎖に沿った有機基の少なくとも50%、好ましくは少なくとも85%はメチル基であることが好ましく、前記メチル基はいずれかの方法でジオルガノポリシロキサンの中に分布することができる。さらに、成分(ii)はシロキサンの分枝鎖の部位の10モル%までを構成することができ、ただしそれは上の粘度の要件を満足しなくてはならない。

【0016】本発明のケトキシモシラン(iii)は、式 $R'_{4-y}SiX_y$ のケトキシモシランにより表され、ここで $R'$ は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基から選択される。好ましくは、 $R'$ はメチル、ビニルまたはフェニルである。上の式において、yは3または4であり、そしてXは一般式 $-ON=C(R'')R'''$ のケトキシム基であり、ここで各 $R''$ および $R'''$ は1~8個の炭素原子を有するアルキル基およびフェニル基から選択される。好ましいシランの特定の例は、なかでも、メチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシモ)シランおよびテトラキスートリス(メチルエチルケトキシモ)シランを包含する。

【0017】湿気に対して暴露したとき本発明の組成物の硬化を促進するために使用する触媒(iv)は、ケトキシム基の加水分解および引き続くケイ素上のヒドロキシル基の縮合の両者を促進するためにこの分野において知られている化合物から選択することができる。適当な触媒は、カルボン酸の錫IV塩、例えば、ジブチル錫ジラウレートおよび有機チタン化合物、チタン酸テトラブチルおよびこれらの塩とキレート剤、例えば、アセト酢酸エステルおよびペータージケトンとの部分的にキレートされた誘導体を包含する。

【0018】本発明において、樹脂(i)/ジオルガノポリシロキサンのポリマー(ii)の重量比は40:60~75:25、好ましくは50:50~70:30、最も好ましくは55:45~65:35である。この比が40/60未満であるとき、組成物は要求される非スランプ特性を示さない。この比が75:25を超えると、組成物はしばしばホットメルトガンから $\leq 150^\circ\text{C}$ の温度において押し出すことができない。本発明のPSA組成物の要件を満足するために必要な正確な比は、所定の樹脂およびポリマーの組成物について、本発明の開示に基づく日常の実験により確認することができる。

「非スランプ」とは、材料が次の簡単な手順により決定して固体であるように見えることを意味する。6mmの直径を有する組成物のU字形ビーズ(bead)を押し出し、そして平らな水平面上に倒立させて、ほぼ20×20mmのアーチを形成する。この立体配置を室温(25℃)にお

10

20

30

40

50

いて硬化させ、そしてそれが有意に変形しない場合、固体と見なす。この非スランプ状態を、1ラジアン/秒で測定したとき、 $10^7$  cP (mPa・s) 程度の最小室温動的粘度 (dynamic viscosity) に相関関係づけた。こうして、例えば、 $4 \times 10^6$  cP (mPa・s) の粘度において、試料は上の試験においてスランプし、そして以後「ペースト」と呼ぶ。 $\leq 150^\circ\text{C}$  の温度に加熱したとき、本発明の組成物は有意な分解なしに普通のホットメルトガンから容易に押出すことができる。好ましくは、組成物の動的粘度 (1ラジアン/秒において) は  $150^\circ\text{C}$  においてほぼ  $2 \times 10^4$  以下である。

【0019】ケトキシモシラン (iii) は、本発明組成物において、0.9～3のケトキシモシラン上のX基/前記樹脂 (i) および前記ジオルガノシロキサン (ii) 上の合計のヒドロキシル基のモル比を与えるために十分であるレベルで使用する。この比が0.9より低いとき、組成物は製造の間またはその短時間後、不安定でありかつゲルである。この比が3より大きいとき、利益は得られずそして、後述するように、過剰のケトキシモシランは典型的には脱蔵の間に除去される。さらに、過剰のケトキシモシランが望ましくない壊れやすいまたは「脆い」特性をいくつかの最終の硬化した生成物に付与することが観察された。X基/合計のヒドロキシル基のモル比はPSA組成物の最大の安定性のために1.2～2.1であることが好ましい。

【0020】最後に、前記組成物の硬化を促進するために十分な量の触媒 (iv) を添加することができる。この量は当業者により日常の実験を通して容易に決定することができ、そして一般には組成物全体の重量に基づいて0.1～1.0重量%である。

【0021】本発明のPSA組成物は、樹脂 (i) の有機溶剤溶液をポリジオルガノシロキサン (ii) と、好ましくは室温においてよくブレンドすることによって製造される。使用する溶剤は、好ましくは、前述したように樹脂成分の製造に使用する溶剤であり、そして樹脂とポリジオルガノシロキサンの間の混和性を達成するために十分な量で使用する。この混合物に、ケトキシモシラン (iii) を迅速に添加して均質な溶液を形成する。次いで溶剤を直ちにストリッピングして、本発明の本質的に溶剤不含の、ホットメルトPSA組成物を形成する。必要に応じて、触媒 (iv) をこのストリッピングした生成物に添加することができる。あるいは、触媒、例えば、オクタン酸第1錫をストリッピング工程直前に添加して、この樹脂-ポリマーの組合わせを増粘することができる。この増粘は生ずるホットメルトPSAの生強度を改良することができることが観察された。前述のストリッピング (脱蔵) は、混合物を真空下に、例えば、 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  に、1.3kPaより低い ( $< 10\text{mmHg}$ ) 圧力下に、バッチ操作において、加熱することによって効果的に達成することができる。溶剤の除去は、また、任

意の既知の技術、例えば、不活性生ガスの流れ、蒸発、蒸留、薄いフィルムのストリッピングなどにより達成することができる。過度に高い温度は、すべての成分を脱蔵しているとき、回避すべきである。 $200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150^\circ\text{C}$ の温度を越えるべきではない。

【0022】もちろん、組成物の時間尚早の硬化を防止するために、上の手順は湿気の不存在下に実施すべきである。また、これは組成物の引き続く貯蔵に適用される。

【0023】一般に、少量の任意の成分を本発明の組成物に添加することができる。例えば、酸化防止剤、顔料、安定剤、充填材などを、それらがここにおいて規定する要件を変更しないかぎり、添加することができる。

【0024】本発明によるホットメルトPSA組成物は、有機のホットメルト配合物を施すのに現在使用されている技術 (例えば、ホットメルトガン、噴霧、加熱された延伸バーを介する押出拡張、ドクターブレードまたはカレンダーロール) により種々の支持体に適用することができる。これらの方法における共通の因子は、組成物を適用前に流れを誘発するために十分な温度に加熱することである。周囲条件に冷却すると、本発明の組成物は、成分または支持体を互いに対して結合するために使用できる高い生強度の非スランプ性PSAとなる。あるいは、結合は接着剤がまだ熱い間に起こることができるが、後者は、もちろん、これらの条件下にさ程大きな応力を支えることができず、そして結合された部分はPSAが冷却するまで所定位置に保持しなくてはならない。所望の部材を本発明のPSAで結合した後、この組み合わせを湿気を含む空気に暴露して、PSAを本質的に非粘着性のエラストマーに硬化する。「本質的に非粘着性の」とは、ここにおいて、表面が測定可能な程度の粘着性を示さず、そして触れたとき乾燥または乾燥に近い感じを受けることを示す。この硬化のプロセスの完結のために要求される加熱は、触媒を使用するかどうか、触媒のタイプ、触媒の量、温度および湿度に依存して、数時間ないし数週間の範囲である。この硬化の結果、本発明の組成物の接着強さは大きく増強される。

【0025】本発明の組成物は、現在シリコンのPSAおよび/または有機のホットメルト接着剤によりなされている同一の用途の多くにおいて、とくに自動車、エレクトロニクス、建築、医学、電気および航空のような産業において、実用性を見いだす。用途のこれらの領域において、本発明のPSAは不利な環境、例えば、熱および湿気に対して抵抗性を示す。

【0026】

【実施例】 下記の実施例によって、本発明をさらに説明する。これらの実施例は本発明を限定しない。これらの実施例において、特に断わらないかぎり、すべての部および百分率は重量であり、そしてすべての測定値は $25^\circ\text{C}$ において得た。

【0027】次の成分は、参照が容易であるようにアルファベット順に列挙されており、実施例において使用した。

触媒A=ジイソプロポキシジ(エトキシアセトアセチル)チタネート。

流体A=600の重合度および4,000cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体B=50,000cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体C=13,500cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体D=80cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体E=750cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体F=1,000,000cP(mPa・s)の粘度を有するヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン流体。

MTO=式 $\text{MeSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Et})\text{Me})_3$ のメチルトリシラン(メチルエチルケトキシモ)シラン、ここでEtはエチル基を意味する。

【0028】樹脂1=0.63:1のモル比のトリメチルシロキシ単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなりそして3.7重量%のケイ素結合ヒドロキシル含量および5,000の数平均分子量( $M_n$ )を有する固体のMQ樹脂のキシレン中の72%溶液。

樹脂2=樹脂1のキシレン中の62%溶液、ここで樹脂はトリメチルシロキシ基でキャッピングして残留ケイ素結合ヒドロキシル含量を0.5重量%としてある。

樹脂3=3.4重量%のケイ素結合ヒドロキシル含量および4,100の $M_n$ を有する。トリメチルシロキシ単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなる固体MQ樹脂のキシレン中の71%溶液。

樹脂4=1.1:1のトリメチルシロキシ単位および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなり、そして3.2重量%のケイ素結合ヒドロキシル含量および2,700の $M_n$ を有する固体MQ樹脂のキシレン中の81%溶液。

【0029】前述の樹脂の数平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により、バリアン(Varian)TSK4000+2500カラムを35℃において使用し、クロロホルムの移動相を1mL/分で使用し、そして $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を検出するために9.1マイクロメートルにセットしたIR検出器を使用して決定した。GPCは標準として同様な樹脂の狭い画分を使用して目盛り定めた。ここにおいて報告した $M_n$ 値は、樹脂成分の中に存在するネオペンタマー( $\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{Si}$ を排除してある。

【0030】樹脂のトリメチルシロキシ/ $\text{SiO}_{4/2}$ 比は $^{29}\text{Si}$ のNMRにより決定し、そしてこの場合において、報告した結果は樹脂の中に存在するネオペンタマー

成分を含む。樹脂のヒドロキシル含量はFTIR分析により決定した。

【0031】PSA組成物の接着強さは、周囲条件下にプラスチックボックスの構造体を使用して硬化時間の関数として決定した。ボックスの構成は、4つの一体的に形成された側壁および分離可能な形態適合性底部プレートからなっていた。このボックスは、一般に、3.5cm×6cmの縦方向の長方形の断面を有し、1.5cmの壁高さを有し、そして5mmの壁厚さを有した。各側壁はその底内部のへりに沿って幅3mmのくぼみの段階を有して、前記底部プレートを受容し、こうして後者の外表面は前記段階に座したとき前記へりと同一平面となった。

【0032】典型的な接着の評価において、プレートを分離し、そして溶融したPSAの薄いビーズを加熱した金属のカートリッジ(ほぼ150℃)から幅3mmの段階に沿って押出した。底部プレートを所定位置にプレスして、段階上の接着剤と接触し、これにより開いた上部を有するボックスを形成した。このボックスはさらに外部の突起をその対向する壁の2つの中に有し、これによりボックスを特別のジグの中に拘束すると同時に底部プレートをアーバプレス(arbor press)装置のラム(ram)で押出すことができるようにし、ここでこの装置は加えた力を測定できるように修正されていた。周囲条件下に少なくとも7日間貯蔵した後、底部を壁区画の中から外に押し出すために必要な力を記録して、接着およびその硬化による改良を評価した。

#### 【0033】例1~30

流体Aおよび樹脂1を、3口反応フラスコの中で、表1のヘッディング「R/P」の下に示した重量比率でよく混合した。この表および引き続き表において、このR/P比は固体の基準で報告する。各混合物に、樹脂およびポリマーの成分の合計のシラノール含量に基づいてMTOを添加し、そしてこのケトキシモシランを混合物の中に分散させた。ケトキシモシラン/シラノールのモル比を、ヘッディング「MTO/ $\text{SiOH}$ 」の下に表1に示す。理解されるように、モル比はケトキシム基/ヒドロキシルの比の値の1/3である。なぜなら、MTOは3つのケトキシム基を含有するからである。これらの系の各々を合計の固形分に基づいて0.3%の触媒Aで触媒し、次いで各混合物を0.67~1.3kPa(5~10mmHg)の圧力および150℃の温度において45~60分間同時に攪拌しかつ脱蔵した。いったん脱蔵すると、各系を大気圧に戻した。これらの組成物を金属カートリッジに移し、ボックス構造体に適用し、そして7日のサイクル後に前述したように試験した。さらに、PSAのいくつかをASTM C 1135に従い4週の硬化サイクル後にガラスへの引張り接着について試験した。両者の試験の結果を表1に表す。

#### 【0034】

表 1

例	R/P	MTO/SiOH	P S A コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
1	30/70	0.2	G	—	—
2		0.3	F	60/27.2	0
3	40/60	0.2	G	—	—
4		0.3	H	93/42.2	17/117.2
5		0.4	P	98/44.5	48/330.9
6		0.6	P	138/67.7	47/324.1
7		0.9	P	160/72.6	36/248.2
8	50/50	0.2	G	—	—
9		0.3	H	140/63.6	60/413.7
10		0.4	P	36/16.3	91/627.4
11		0.6	P	207/94.0	118/813.6
12		0.9	P	—	75/517.1
13	60/40	0.2	G	—	—
14		0.3	S	—	—
15		0.4	H	156/70.8	294/2027.1
16		0.5	H	229/104.0	231/1592.7
17		0.6	P	—	179/1234.2
18		0.9	P	214/97.2	154/1061.8
19	63/37	0.4	H	163/74.0	232/1599.6
20	70/30	0.3	S	—	—
21		0.4	S	—	—
22		0.5	S	—	—
23		0.6	H	—	0
24		0.7	H	50/22.7	136/937.7
25		0.9	H	40/18.2	0
26		1.0	P	30/13.6	0
27	80/20	0.4	S	—	—
28		0.6	S	—	—
29		0.8	H	—	0
30		1.0	S*	—	—

\* データは不確実であると考えられる。

【0035】 上および以後の表において、次のコードを使用して生ずる P S A 組成物のコンシステンシーを表示する；

G = 混合物は調製の間またはその短時間後にゲル化した。

F = 混合物は流動性であった。

P = 混合物は流動性のペースト（すなわち、液体マトリックス中の固体粒子の懸濁液）であった。

H = 混合物はホットメルト P S A であった（すなわち、

25℃において非スランプ性固体、150℃においてホットメルトガンから容易に押出され、そして周囲の湿気を含む空気に暴露したとき非粘着性のエラストマーに硬化した）。

S = 混合物は150℃において押出することができない固体であった。

【0036】 上の例は、所定の樹脂/ポリマーの比についてホットメルト P S A を得るために要求される、正確なケトキシモシラン/SiOHのモル比を決定するために日常の実験の必要性を説明している。理解されるよう



に、80:20程度に高い樹脂/ポリマーの比はホットメルトPSAを提供することができるが、高い樹脂含量は劣った接着性を有する系を生ずる。

【0037】例31~37

\* 【0038】

表 2

例	R/P	MT0/SiOH	PSA コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
31	30/70	0.4	F	—	0
32		0.6	F	—	25/172.4
33		0.8	F	—	39/268.9
34		1.0	F	—	19/131.0
35	70/30	0.4	S	—	—
36		0.6	H	—	156/1075.6
37		0.8	H	—	193/1330.7

【0039】例38~40

※実験についての配合および試験結果を表3に示す。

組成物を例1におけるように調製しそして試験したが、ただし流体Cを流体Aの代わりに使用した。この系列の※

【0040】

表 3

例	R/P	MT0/SiOH	PSA コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
38*	62/38	0.44	H	112/50.8	—
39*	64/36	0.44	H	170/77.2	—
40*	66/34	0.44	H	158/71.7	—

\*触媒を使用しなかった。

★ただし樹脂2を樹脂1の代わりに使用した。この系列の実験についての配合および試験結果を表4に示す。

【0041】例41~42

組成物を例1におけるように調製しそして試験したが、★ 【0042】

表 4

例	R/P	MT0/SiOH	PSA コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
41	63/37	0.4	H	180/81.7	48/330.9
42	63/37	0.8	H	210/95.34	85/586.1

【0043】例43~44

☆実験についての配合および試験結果を表5に示す。

組成物を例1におけるように調製しそして試験したが、ただし樹脂3を樹脂1の代わりに使用した。この系列の☆

【0044】

表 5

例	R/P	MT0/SiOH	PSA コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
43	63/37	0.44	H	—	—
44*	50/50	0.68	P	178/80.8	—

\*触媒を使用しなかった。

◆組成物を例1におけるように調製しそして試験したが、ただし流体Dを流体Aの代わりに使用した。この系列の実験についての配合および試験結果を表6に示す。

【0045】例44は、再び、高過ぎるMT0/SiOHを使用してホットメルトが得られるが、この比は本発明の一般的要件の範囲内である。

【0047】

【0046】例45~47

表 6

例	R/P	MT0/SiOH	PSA コンシステンシー	ボックス構造体 ボンド/kg	引張り接着 (Psi/kPa)
45	60/40	0.5	P	—	—

15

46	65/35	0.5	P
47	63/37	0.4	P

【0048】これらの配合物は好ましい範囲における樹脂／ポリマーの比を含有したが、ホットメルトPSAを形成せず、そして少なくとも100cP(mPa・s)の粘度を有するポリマーを使用することが必要であることを示す。

## 【0049】例48

組成物を例45におけるように調製しそして試験したが、ただし流体Fを流体Dの代わりに使用した。この配合物は、200℃においてさえホットメルトガンで押出すことができない固体であった。再び、これは500,000cP(mPa・s)より大きくない粘度を有するポリマーを使用することが必要であることを示す。

## 【0050】例49

組成物を例47におけるように調製しそして試験したが、ただし流体Eを流体Dの代わりに使用しそしてMT\*

表 7

試料	ボックス構造体による接着力 (ポンド/kg)	
	初期	24時間後
A	20/9.1	148/67.2
B	60/27.2	206/93.5

【0053】この例は、溶剤のストリッピング前の触媒の添加による、本発明の組成物の高い生強度およびこの性質がどれ程増強されるかを示す。

【0054】異なるR/P比における樹脂1、樹脂3※

\*O/SiOHのモル比を0.45に変化させた。この配合物は本発明によるホットメルトPSAを生成した。

## 【0051】例50

流体Aおよび樹脂1を使用して、63/37のR/P比および0.44のMTO/OHを有するホットメルトPSAを調製した。試料Aを例1に記載する方法に従い調製したが、触媒を添加しなかった。試料Bを同様な方法において調製したが、0.25% (合計の樹脂およびポリマーの固体に基づいて) のオクタン酸第1錫触媒を樹脂／ポリマーの溶液に添加した後、この組み合わせをストリッピングした。生じたPSAをボックス構造体について試験し、ここで初期の接着 (すなわち、生強度) 及び部分的硬化 (24時間) 後の接着力を測定し、これらの値を表7に示す。

## 【0052】

※たは樹脂4と組み合わせて流体Aを使用する多数の追加の調製物は、モル比MTO/SiOHが0.3以下であるとき、調製の間、あるいはその短時間後にゲルを生じた。

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年6月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】シリコーンの感圧接着剤 (PSA) は、典型的には、少なくとも2つの主要な成分、すなわち、線状シロキサンポリマーおよび粘着付与剤の樹脂を含有★

★する。この樹脂はトリオルガノシロキサン (M) 単位 (すなわち、 $R_3SiO_{1/2}$  単位、ここでRは1価の有機基を意味する) およびシリケート (Q) 単位 (すなわち、 $SiO_{4/2}$  単位) から成る。さらに、シリコーンPSA組成物は、一般に、最終の接着剤生成物の種々の性質を最適化するために、何らかの架橋手段 (例えば、過酸化化物またはヒドロシリル硬化系) を有する。ポリマー成分により付与される高い粘度にかんがみて、PSA組成物は典型的には適用を容易とするために有機溶剤の中に分散される。

フロントページの続き

(72)発明者 マーティン エリック シフエンテス  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、イースト ステュワート ロード  
2539

(72)発明者 ウィリアム ジョセフ ショーンハー  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、ウィンチェスター コート 5505

(72)発明者 ハロルド ルイス ビンセント  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、シーバート ストリート 6109